

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) Federal Republic of Germany

(マークの下は) German Patent and Trademark Office

(12) Laid-Open Publication

(10) DE 198 42 265 A1

(51) International Classification 6: H01M 8/10

(21) Application Number: 198 42 256.2

(22) Date of Filing: 15. 9. 98

(43) Date of Publication: 15. 4. 99

RECEIVED

(30) Priority based on Treaty:

FEB 20 2002

9-250790 16.09.97 JP

TC 1700

(71) Applicant:

Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaokakyo, Kyoto, JP

(74) Representative:

Law and Patent Attorneys Lorenz Seidler Gossel, 80538

Munich

(72) Inventor:

Taira, Hiroaki, Nagaokakyo, Kyoto, JP

The following data have been extracted from documents  
that have been submitted by the applicant.

A request for examination has been made in accordance  
with Section 44 of the Patent Law.

(54) Solid Electrolyte-Fuel Cell and Method for  
Manufacturing the Same

(57) The invention relates to a solid electrolyte-fuel cell

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

including a three-layered film, wherein an air electrode is provided on one surface of a solid electrolyte film whereas a fuel electrode is provided on another surface thereof; a protection layer is formed on one electrode of the three-layered film, and a collection layer is connected to another surface of the protection layer; and the fuel electrode and the collection layer or the air electrode and the collection layer are electrically connected to each other through bores that are formed in a thickness direction of a main surface of the protection layer.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) DE 198 42 265 A 1

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/10**

(21) Aktenzeichen: 198 42 265.2  
(22) Anmeldetag: 15. 9. 98  
(43) Offenlegungstag: 15. 4. 99

(30) Unionspriorität:  
9-250790 16.09.97 JP

(72) Erfinder:  
Taira, Hiroaki, Nagaokakyo, Kyoto, JP

(71) Anmelder:  
Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaokakyo, Kyoto, JP  
(74) Vertreter:  
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Festelektrolyt-Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung derselben

(57) Die Erfindung betrifft eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit einem dreischichtigen Film, bei dem eine Luftelektrode auf einer Oberfläche eines Festelektrolytfilms angeordnet ist und eine Brennstoffelektrode auf der anderen Oberfläche davon angeordnet ist, eine Stützschicht ist an einer Elektrode des dreischichtigen Films angebracht, und eine Sammelschicht ist mit der anderen Oberfläche der Stützschicht verbunden, und die Brennstoffelektrode und die Sammelschicht oder die Luftelektrode und die Sammelschicht sind elektrisch miteinander durch Bohrungen verbunden, die in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Stützschicht ausgebildet sind.

# DE 198 42 265 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle und ein Verfahren zur Herstellung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle.

Eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfaßt eine Vielzahl von dreischichtigen Filmen, die jeweils eine Brennstoffelektrode, einen Festelektrolytfilm und eine Luftelektrode umfassen. Jeder dreischichtige Film besitzt eine flache plattenartige Form und wird üblicherweise entweder von einem selbständig stehenden Filmsystem oder einem gestützten Filmsystem getragen.

Bei dem selbständig stehenden Filmsystem, wie es in der bruchstückartigen Schnittansicht des dreischichtigen Films in Fig. 1 gezeigt ist, trägt ein Festelektrolytfilm 2, der dicker als die Brennstoffelektrode 1 oder die Luftelektrode 3 des dreischichtigen Films 4 ist, der die Brennstoffzelle umfaßt, das Gefüge des dreischichtigen Films 4.

Bei dem abgestützten Filmsystem wird der Aufbau des dreischichtigen Films von anderen Teilen als dem Festelektrolytfilm gehalten, und wie in der bruchstückartigen Schnittansicht des dreischichtigen Films in Fig. 2A gezeigt ist, kann das Gefüge des dreischichtigen Films 4 dadurch abgestützt werden, daß die Dicke der Luftelektrode 3 so festgelegt wird, daß sie größer als die der Brennstoffelektrode 1 und des Festelektrolytfilms 2 ist, oder daß die Dicke der Brennstoffelektrode 1 größer als die des Festelektrolytfilms 2 und der Luftelektrode 3 festgelegt wird, wie in Fig. 2B angegeben ist.

Obwohl das selbständig stehende Filmsystem einen einfachen Aufbau besitzt, liegt das Problem darin, daß der Innenwiderstand der Zelle groß wird, weil der Festelektrolytfilm dick ist.

Bei dem gestützten Filmsystem kann die Dicke des Festelektrolytfilms selber reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle kann so gesteuert werden, daß er niedrig ist. Aber das Material der Luftelektrode aus (La, Sr) MnO<sub>3</sub> besitzt eine niedrigere Festigkeit als YSZ (mit Yttrium stabilisierte Zirkonerde), die im allgemeinen als das Material für den Festelektrolytfilm verwendet wird, und die Luftelektrode ist durchlässig, so daß es dem Luftgas erlaubt ist, durch die Elektrode zu wandern. Deshalb muß dann, wenn z. B. die Luftelektrode als Stützschicht verwendet wird, ihre Dicke ziemlich groß sein, damit eine Stützfestigkeit, die äquivalent zu der des Festelektrolytfilms bei dem selbständig stehenden Filmsystem ist, vorgesehen wird. Das gleiche trifft zu, wenn statt der Luftelektrode die Brennstoffelektrode als Stützschicht verwendet wird.

Somit ist die Zelle, die die Basisinheit für die Energieerzeugung der Brennstoffzelle ist, im Falle des gestützten Filmsystems dicker als die bei dem selbständig stehenden Filmsystem, und als eine Folge davon besteht ein Problem darin, daß das Volumen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle vergrößert wird. Gleichzeitig müssen die elektrischen Eigenschaften der Elektrode und die Reaktivität mit dem Festelektrolytfilm, mit dem die Elektrode verbunden ist, voll berücksichtigt werden, und es ist bis jetzt schwierig, den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Verbindungselements zu regulieren, das den Zellen hinzugefügt wurde, um benachbarte Zellen elektrisch miteinander zu verbinden, indem das Gas den in Bezug auf die Elektroden zugeführt wird.

Angesichts des oben Gesagten besteht ein Bedarf nach einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle, die eine Stützfestigkeit besitzt, die ähnlich der Struktur ist, bei der der Festelektrolytfilm die Stützschicht ist, obwohl hier der Festelektrolytfilm nicht die Stützschicht ist, bei der das Größerwerden des Volumens gesteuert wird, und bei der der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen der Stützschicht und dem Verbindungselement problemlos reguliert werden kann. Es wird auch ein Verfahren zum Herstellen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle benötigt.

Die vorliegende Erfindung ist auf eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle ausgerichtet, die diese Bedingungen erfüllt. Die Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfaßt einen dreischichtigen Film, bei dem eine Luftelektrode auf einer Oberfläche des Festelektrolytfilms angeordnet ist und eine Brennstoffelektrode auf der anderen Fläche angeordnet ist, eine Stützschicht, die eine Oberfläche aufweist, die mit der Luftelektrode oder der Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films verbunden ist, und eine Sammelschicht, die mit der anderen Oberfläche der Stützschicht verbunden ist, und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffelektrode und die Sammelschicht, oder die Luftelektrode und die Sammelschicht elektrisch miteinander durch Bohrungen verbunden sind, die in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Stützschicht ausgebildet sind.

Wenn bei der Herstellung einer derartigen Festelektrolyt-Brennstoffzelle die Formkörper für den Festelektrolytfilm, die Luftelektrode, die Brennstoffelektrode, die Stützschicht, in der Löcher in der Dickenrichtung der Hauptfläche ausgebildet sind, und die Sammelschicht jeweils laminiert werden, um einen laminierten Körper zu bilden, wird der laminierte Körper gepreßt, und das Material des geformten Körpers für die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode, und das Material der Sammelschicht werden in die Bohrung der Stützschicht gefüllt, und die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode können problemlos mit der Sammelschicht durch die Bohrung in der Stützschicht verbunden werden.

In ähnlicher Weise können der Formkörper für den Festelektrolytfilm, die Luftelektrode, die Brennstoffelektrode und die Stützschicht, in der Löcher in der Dickenrichtung der Hauptfläche ausgebildet sind, jeweils laminiert werden, um einen Laminatkörper zu bilden, der Laminatkörper wird gebacken, und die Oberfläche der Stützschicht wird mit einer Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht überzogen, um die Sammelschicht zu bilden, und wenn das Elektrodenmaterial für die Sammelschicht in die Bohrung eingefüllt ist, die in der Stützschicht ausgebildet ist, kann die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode leicht mit der Sammelschicht durch die Bohrung in der Stützschicht verbunden werden.

Zum Zwecke der Veranschaulichung der Erfindung sind in den Zeichnungen verschiedene Formen gezeigt, die im Augenblick bevorzugt werden, wobei aber zu verstehen ist, daß die Erfindung nicht auf die gezeigten genauen Anordnungen und Mittel begrenzt ist. Es zeigen:

Fig. 1 eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des selbständig stehenden Filmsystems,

Fig. 2A eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films, bei dem die Luftelektrode die Stützschicht in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems ist,

Fig. 2B eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films, bei dem die Brennstoffelektrode die Stützschicht in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems ist.

# DE 198 42 265 A 1

Fig. 3 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode, der Stützschicht und der Sammelschicht nach dem Pressen in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 4 eine bruchstückartige Schnittansicht der Sammelschicht, der Stützschicht, der Luftelektrode, des Festelektrolytfilms und der Brennstoffelektrode nach dem Backen der Sammelschicht in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 5 eine teilweise auseinandergezogene perspektivische Ansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode, der Stützschicht, in der Bohrungen ausgebildet sind, und der Sammelschicht vor dem Pressen in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 6 eine bruchstückartige Schnittansicht entlang der Linie A-A von Fig. 5.

Fig. 7 eine teilweise auseinandergezogene perspektivische Darstellung der Stützschicht, in der Bohrungen ausgebildet sind, der Luftelektrode, des Festelektrolytfilms und der Brennstoffelektrode in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 8 eine bruchstückartige Schnittansicht entlang der Linie B-B von Fig. 7.

Fig. 9 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode und der Sammelschicht des Vergleichsbeispiels 1,

Fig. 10 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode und der Sammelschicht des Vergleichsbeispiels 2,

Fig. 11 eine bruchstückartige Schnittansicht der Festelektrolyt-Brennstoffzelle in einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

Im folgenden werden die bevorzugten Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen genauer erläutert.

Wie in Fig. 3 gezeigt ist, umfaßt eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung einen dreischichtigen Film 4, eine Stützschicht 5 und eine Sammelschicht 6. Die Stützschicht 5 ist zwischen dem dreischichtigen Film 4 und der Sammelschicht 6 angeordnet. Die Stützschicht 5, der dreischichtige Film 4 und die Sammelschicht 6 bilden eine Zelleneinheit der Festelektrolyt-Brennstoffzelle.

Der dreischichtige Film umfaßt eine Brennstoffelektrode 1, einen Festelektrolytfilm 2 und eine Luftelektrode 3 und ist so aufgebaut, daß die Luftelektrode 3 auf einer Oberfläche des Festelektrolytfilms 2 angeordnet ist, und daß die Brennstoffelektrode 1 auf der anderen Oberfläche des Festelektrolytfilms 2 angeordnet ist.

Eine Hauptfläche der Stützschicht 5 ist mit der Luftelektrode 3 verbunden, und die andere Hauptfläche der Stützschicht 5 ist mit der Sammelschicht 6 verbunden. Die Stützschicht 5 besitzt eine Vielzahl von Durchgangsbohrungen 7, die sich zwischen deren beiden Hauptflächen erstrecken, und die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 stehen durch diese Durchgangsbohrungen 7 miteinander in Kontakt und sind durch diese elektrisch miteinander verbunden. Bei der speziell in Fig. 3 gezeigten Struktur ragen sowohl die Luftelektrode 3 als auch die Sammelschicht 6 in Richtung auf die Durchgangsbohrungen 7 vor, um den physischen sowie den elektrischen Kontakt herzustellen.

Die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 können auch einen anderen Aufbau aufweisen, um den physischen und den elektrischen Kontakt zwischen ihnen zu erzielen. Zum Beispiel können die Durchgangsbohrungen 7 der Stützschicht 5 im wesentlichen nur mit dem vorstehenden Abschnitt der Sammelschicht 6 ausgefüllt sein, wie in Fig. 4 gezeigt ist.

Obwohl die Stützschicht 5 in der in Fig. 3 bzw. Fig. 4 gezeigten Festelektrolyt-Brennstoffzelle auf der Luftelektrode 3 ausgebildet ist, kann die Stützschicht 5 auch auf der Brennstoffelektrode 1 vorgesehen werden, und die Brennstoffelektrode 1 kann sich in Kontakt mit der Sammelschicht 6 befinden und elektrisch damit verbunden sein.

Bei diesem Aufbau werden weder der Festelektrolytfilm, noch die Luftelektrode, noch die Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films als Stützschicht verwendet, sondern es wird ein anderes unabhängiges Element als Stützschicht eingesetzt. Deshalb wird die Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung durch die Auswahl eines geeigneten Materials für die Stützschicht mit einer Festigkeit versehen, die ähnlich der der Stützstruktur des dreischichtigen Films des selbständigen stehenden Systems ist, während das Größerwerden des Volumens der Festelektrolyt-Brennstoffzelle verhindert wird.

Und obwohl die Stützfestigkeit der Stützschicht in Betracht gezogen werden sollte, müssen ihre elektrischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden, was sich von dem Fall unterscheidet, bei dem die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode die Stützschicht darstellen. Als eine Folge davon wird es leichter, den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Stützschicht und dem Verbindungselement einzustellen.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf speziellere Beispiele beschrieben.

## Beispiel 1

Lanthanoxid, Strontiumkarbonat, Mangankarbonat, Zirkonoxid, Yttriumoxid und Nickeloxid werden als die Ausgangsrohstoffe vorbereitet.

Ein Pulver aus der Mischung von Nickeloxid und Zirkonoxid, dem 8 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wird, wird als das Material für die Brennstoffelektrode aus den Ausgangsrohmaterialien hergestellt. Ein Bindemittel (Polyvinylbutyral-Bindemittel) und eine geeignete Menge an Lösungsmittel (Ethanol und Toluol) werden dem Pulver hinzugefügt, um einen Brei zu erhalten, und eine Grünfolie für die Brennstoffelektrode wird mit einer Dicke von 50 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt. Die Grünfolie wird auf die Abmessungen von 160 mm (in der Länge) × 160 mm (in der Querrichtung) zugeschnitten.

Dann wird ein Zirkonoxid-Pulver, dem 8 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt worden sind aus den Anfangsrohmaterien als das Material für den Festelektrolytfilm hergestellt. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in einer ähnlichen Weise zu erhalten, wie dies bei der Grünfolie für die Brennstoffelektrode durchgeführt worden ist, und die Grünfolie für den Festelektrolytfilm wird mit einer Dicke von 50 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt. Die Grünfolie wird längs und quer auf die gleichen Abmessungen zugeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode.

# DE 198 42 265 A 1

- Ein Pulver aus  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  wird aus den Anfangsrohmaterialien als das Material für die Luftelektrode und das Material für die Sammelschicht vorbereitet. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in ähnlicher Weise zu erhalten, wie dies für die Grünfolie für die Brennstoffelektrode geschehen ist, und Grünfolien für die Luftelektrode und die Sammelschicht werden mit einer Dicke von 100 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt und in der Längsrichtung und in der Querrichtung auf die gleichen Abmessungen zurechtgeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode.

Ein Zirkonoxid-Pulver, dem 3 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wurden, wird aus den Ausgangsrohstoffen als das Material für die Stützschicht hergestellt. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in einer ähnlichen Weise zu erhalten, wie dies für die Grünfolie für die Brennstoffelektrode erfolgt ist, und eine Grünfolie für die Stützschicht wird mit einer Dicke von 200 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt, und die Grünfolie wird längs und quer auf die gleichen Abmessungen zurechtgeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode. Außerdem werden Durchgangsbohrungen mit einem Durchmesser von etwa 3 mm in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Grünfolie für die Stützschicht ausgestanzt, wobei deren Umfangskantenteil intakt gelassen wird und die Umfangsendteile der Bohrungen in einem Abstand von 1 mm voneinander gehalten werden.

Die jeweiligen Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode 1, des Festelektrolytfilms 2, der Luftelektrode 3, der Stützschicht 5 mit Bohrungen 7, die in der Dickenrichtung ausgebildet sind, und der Sammelschicht 6 aufeinandergestapelt, um den Laminatkörper zu bilden, wie in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht in Fig. 5 gezeigt ist.

Eine bruchstückartige Schnittansicht ist in Fig. 6 gezeigt, die entlang der Linie A-A aufgenommen ist, die durch den mittleren Teil der Bohrung 7 in der Stützschicht 5 in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht in Fig. 5 wandert.

Dann wird der Reihe nach der laminierte Körper in einem Plastikbeutel platziert, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Unterdruckzustand herzustellen, und der laminierte Körper wird unter Verwendung einer warmen hydrostatischen Presse (im folgenden kurz "Hydropresse" genannt) gepreßt, um den laminierten Körper zu bilden, der in Fig. 3 gezeigt ist. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird für die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 ein übliches Elektrodenmaterial ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ) verwendet, und aufgrund der Druckaufschlagung beim Pressen mit der warmen Hydropresse wird das Elektrodenmaterial in die Bohrungen (die Teile zwischen den gestrichelten Linien) in der Stützschicht 5 ausgehend von der Luftelektrode 3 und der Sammelschicht 6 oberhalb und unterhalb der Stützschicht 5 eingefüllt, und als eine Folge davon wird die Luftelektrode 3 elektrisch mit der Sammelschicht 6 durch die Bohrungen in der Stützschicht 5 verbunden.

Dann wird der gepreßte laminierte Körper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

35

## Beispiel 2

Die Grünfolien, die jeweils für die Brennstoffelektrode, den Festelektrolytfilm, die Luftelektrode und die Stützschicht verwendet werden, werden in ähnlicher Weise wie beim Beispiel 1 hergestellt.

Genauer gesagt werden Lanthanoxid, Strontiumkarbonat, Mangankarbonat, Zirkonoxid, Yttriumoxid und Nickeloxid jeweils als die Ausgangsrohmaterialien vorbereitet. Ein Pulver wird aus den Ausgangsrohstoffen hergestellt, das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver hinzugefügt, um einen Brei zu erhalten, und die Grünfolie (50 µm Dicke) für die Brennstoffelektrode, die Grünfolie (50 µm Dicke) für den Festelektrolytfilm, die Grünfolie (100 µm Dicke) für die Luftelektrode, und die Grünfolie (200 µm Dicke) für die Stützschicht werden jeweils hergestellt.

Die jeweils erhaltenen Grünfolien werden wie beim Beispiel 1 auf Abmessungen von 160 mm (in der Längsrichtung) × 160 mm (in der Querrichtung) zugeschnitten.

Löcher von etwa 3 mm Durchmesser werden in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Grünfolie für die Stützschicht von ihren Umfangskanten aus nach innen gerichtet ausgestanzt, und die Umfangsendteile der Löcher werden in einem Abstand von 1 mm entfernt voneinander gehalten.

Die jeweiligen Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode 1, des Festelektrolytfilms 2, der Luftelektrode 3 und der Stützschicht 5, die die Bohrungen bzw. Löcher aufweist, die in der Dickenrichtung ausgebildet sind, aufeinandergestapelt, um den laminierten Körper zu bilden, wie in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht von Fig. 7 gezeigt ist, und der laminierte Körper wird 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 8 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des Sinterkörpers, die entlang der Linie B-B aufgenommen ist, die sich durch den mittleren Teil der Löcher 7 in der Stützschicht 5 in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht von Fig. 7 erstreckt.

Das gleiche Pulver aus  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  wie bei dem Material für die Luftelektrode wird als das Material für die Sammelschicht hergestellt, und ein Lösungsmittel wird dem Pulver hinzugefügt, um die Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht herzustellen.

Die Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht wird im Siebdruckverfahren auf der Oberfläche der Stützschicht des vorher erhaltenen Sinterkörpers aufgebracht, um die Sammelschicht mit einer Dicke von 100 µm zu bilden, und dann wird die Sammelschicht getrocknet und anschließend gebacken.

Fig. 4 ist eine bruchstückartige Schnittansicht der Sammelschicht, die auf der Oberfläche der Stützschicht ausgebildet und gebacken wird. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird ein allgemein übliches Elektrodenmaterial ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ) für die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 benutzt, und aufgrund des Aufbringens der Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht auf der Oberfläche der Stützschicht durch das Siebdruckverfahren wird das Elektrodenmaterial in die Löcher (die Teile zwischen den gestrichelten Linien) in der Stützschicht 5 gefüllt, und als eine Folge davon wird die Luftelektrode 3 elektrisch mit der Sammelschicht 6 durch die Löcher in der Stützschicht 5 verbun-

# DE 198 42 265 A 1

den.

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist das Elektrodenmaterial ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ), das in die Löcher in den Stützschichten 5 gefüllt wird, durchlässig, und das Luftgas kann in einer ähnlichen Weise wie bei der porösen Luftelektrode 3 und der porösen Sammelschicht 6 hindurchdringen.

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Stützschicht mit einer Fläche von  $256 \text{ cm}^2$  (Abmessungen: 160 mm (längs)  $\times$  160 mm (quer)) und einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  hergestellt, und Zirkonoxid, dem 3 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wurden, wird als ein Material mit einer hohen Festigkeit verwendet. Somit kann selbst dann, wenn die Fläche der Stützschicht noch bis auf  $400 \text{ cm}^2$  erhöht wird, die Dicke auf etwa 500  $\mu\text{m}$  gedrückt werden.

Außerdem werden, wie bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel angegeben ist, keine elektrischen Eigenschaften in der unabhängigen Stützschicht benötigt, da sie nicht als Elektrode verwendet wird, und wenn z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc. zu der Stützschicht aus  $\text{ZrO}_2$  hinzugefügt wird, die 3 Mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  enthält, das eine ausgezeichnete Festigkeit aufweist, können die Festigkeit der Stützschicht und der Wärmeausdehnungskoeffizient weiter verbessert werden.

## Vergleichsbeispiel 1

Die Struktur des stützenden Filmsystems, bei dem die Luftelektrode die Stützschicht ist, wird als ein Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Das gleiche Material mit der gleichen Dicke wie bei den Beispielen 1 und 2 wird für die Brennstoffelektrode und den Festelektrolytfilm verwendet, während eine Luftelektrode dicker als die der Ausführungsbeispiele 1 und 2 ausgebildet wird, um eine Stützfestigkeit, die äquivalent zu der der Beispiele 1, 2 ist, bei denen die unabhängige Stützschicht verwendet wird, mit dem gleichen Material vorzusehen, wie es bei den Beispielen 1 und 2 verwendet worden ist.

Genauer gesagt wird das Vergleichsbeispiel hergestellt, indem die jeweiligen Grünfolien für die Brennstoffelektrode (50  $\mu\text{m}$  Dicke), für den Festelektrolytfilm (50  $\mu\text{m}$  Dicke), für die Luftelektrode (1000  $\mu\text{m}$  Dicke) und für die Sammelschicht (10  $\mu\text{m}$  Dicke) in der gleichen Weise hergestellt werden wie diejenigen von Beispiel 1. Bei der Struktur des Vergleichsbeispiels ist die Luftelektrode ausreichend dick, und somit wird eine Grünfolie für die Sammelschicht verwendet, die dünner (10  $\mu\text{m}$  Dicke) als die vom Beispiel 1 ist.

Die Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode und der Sammelschicht laminiert, um den Laminatkörper zu bilden, der laminierte Körper wird in einen Plastikbeutel gesteckt, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Vakuumzustand herzustellen, und der laminierte Körper wird unter Verwendung der warmen Hydropresse gepreßt.

Dann wird der gepreßte Laminatkörper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 9 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des erhaltenen Sinterkörpers, in der 1 die Brennstoffelektrode bezeichnet, 2 den Festelektrolytfilm bezeichnet, 3 die Luftelektrode bezeichnet, und 6 die Sammelschicht bezeichnet.

## Vergleichsbeispiel 2

Als ein Vergleichsbeispiel 2 wird die Struktur des selbständig stehenden Filmsystems hergestellt, bei dem der Festelektrolytfilm die Stützschicht ist. Das gleiche Material mit der gleichen Dicke wie bei den Beispielen 1 und 2 wird für die Brennstoffelektrode verwendet, während eine Grünfolie für den Festelektrolytfilm dicker als diejenigen der Beispiele 1 und 2 hergestellt wird, um die Stützfestigkeit vorzusehen, die äquivalent zu der der Beispiele 1 und 2 ist, die die unabhängige Stützschicht aufweisen. Die Luftelektrode ist so dick wie die Brennstoffelektrode.

Genauer gesagt werden die jeweiligen Grünfolien für die Brennstoffelektrode (50  $\mu\text{m}$  Dicke), für den Festelektrolytfilm (200  $\mu\text{m}$  Dicke), für die Luftelektrode (50  $\mu\text{m}$  Dicke) und für die Sammelschicht (10  $\mu\text{m}$  Dicke) in einer ähnlichen Weise wie die von Beispiel 1 hergestellt.

Die Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode und der Sammelschicht laminiert, um den laminierten Körper zu bilden, der laminierte Körper wird in einen Plastikbeutel gesteckt, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Vakuumzustand herzustellen, und der Laminatkörper wird unter Verwendung der warmen Hydropresse gepreßt.

Dann wird der gepreßte laminierte Körper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 10 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des erhaltenen Sinterkörpers, in der 1 die Brennstoffelektrode bezeichnet, 2 den Festelektrolytfilm bezeichnet, 3 die Luftelektrode bezeichnet, und 6 die Sammelschicht bezeichnet.

Die jeweiligen Herstellungskonditionen der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftelektrode, der Stützschicht und der Sammelschicht sind in Tabelle 1 für das Beispiel 1, das Beispiel 2, das Vergleichsbeispiel 1 und das Vergleichsbeispiel 2 zusammengefaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

		Dicke ( $\mu\text{m}$ )			
		Gestütztes Filmsystem			Selbständig stehendes Filmsystem
		Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
5	Brennstoffelektrode	50	50	50	50
10	Festelektrolytfilm	50	50	50	200
15	Luftelektrode	100	100	1000	50
20	Stützschicht	200	200	0	0
25	Sammelschicht	100	100	10	10
30	Gesamt	500	500	1110	310

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich wird, beträgt die Dicke der Luftelektrode, die im Vergleichsbeispiel 1 auch als die Stützschicht verwendet wird, 1000  $\mu\text{m}$ , während die Dicke der Luftelektrode, die von der unabhängigen Stützschicht getragen wird, in den Beispielen 1 und 2 bei 100  $\mu\text{m}$  liegt, was 1/10 der Dicke der Luftelektrode des Vergleichsbeispiels 1 darstellt, und die gesamte Dicke (einschließlich der Dicke von 200  $\mu\text{m}$  der Stützschicht) beträgt 300  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von 1/3 oder weniger als die der Luftelektrode des Vergleichsbeispiels 1. Die gesamte Dicke wird 500  $\mu\text{m}$ , einschließlich der restlichen Komponenten, d. h. des Festelektrolytfilms von 50  $\mu\text{m}$ , der Brennstoffelektrode von 50  $\mu\text{m}$ , und der Sammellektrode von 100  $\mu\text{m}$ , was die Hälfte oder weniger der gesamten Dicke von 1110  $\mu\text{m}$  des Vergleichsbeispiels 1 darstellt. Verglichen mit der Gesamtdicke von 310  $\mu\text{m}$  beim Vergleichsbeispiel 2 erhöht sich die Gesamtdicke bei den Beispielen 1 und 2 auf 500  $\mu\text{m}$ . Aber bei den Beispielen 1 und 2 kann die Dicke des Festelektrolytfilms von 200  $\mu\text{m}$  wie beim Vergleichsbeispiel 2 auf 50  $\mu\text{m}$  reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle wird unterdrückt und die Zellenleistung wird verbessert.

Die Sammelschicht vermittelt den Kontakt zwischen der Elektrode und einem Verbindungselement (in der Figur nicht angegeben) und ist vorgesehen, um den Verlust an Strom zu unterdrücken, der in der Elektrodenfläche fließt, wenn der Strom, der in der Nähe des Mittelpunkts des Gasflussdurchgangs erzeugt wird, in der Querrichtung der Elektrodenfläche fließt. Im Falle des vorliegenden Ausführungsbeispiels ist die Luftelektrode nur 100  $\mu\text{m}$  dick, und der Widerstand wird erhöht, wenn Elektronen fließen. Die Sammelschicht ist vorgesehen, um mit dem erhöhten Widerstand fertig zu werden und die Elektrode mit dem Verbindungselement zu verbinden, weil die unabhängige Stützschicht zwischen der Elektrode und dem Verbindungselement vorhanden ist. Im Falle der Struktur des Vergleichsbeispiels 1 ist keine unabhängige Stützschicht vorgesehen, und der Widerstand ist klein, weil die Luftelektrode 1000  $\mu\text{m}$  dick ist, und es gibt einige Fälle, bei denen keine Sammelschicht vorgesehen ist. Die Durchlässigkeit jeder Luftelektrode und jeder Sammelschicht bei den beispielhaften Ausführungsbeispielen und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wird auf etwa 40% festgelegt.

Bei den beispielhaften Ausführungsbeispielen ist die Stützschicht auf der Luftelektrodenseite angeordnet, aber ungetrennt dessen kann die Stützschicht bei der vorliegenden Erfindung auch auf der Brennstoffelektrodenseite angeordnet werden. Außerdem können die Stützschicht 5, die Löcher aufweist, und die Sammelschicht 6 jeweils auf der Seite der Brennstoffelektrode 1 und der Seite der Luftelektrode 3 quer zum Festelektrolytfilm 2 angeordnet werden, wie in der bruchstückartigen Schnittansicht von Fig. 11 gezeigt ist, und die Brennstoffelektrode 1 und die Sammelschicht 6 bzw. die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 sind durch die Löcher in der Stützschicht 5 elektrisch miteinander verbunden. Der Sammelkörper mit einer solchen Struktur kann in den vorliegenden Ausführungsbeispielen durch jedes bekannte Verfahren des Grünfoliensystems und des Elektrodenmaterialpastensystems hergestellt werden.

Die Dicke der Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems kann im Vergleich zu der Struktur, bei der die herkömmliche Luftelektrode oder Brennstoffelektrode die Stützschicht ist, auf die Hälfte oder weniger reduziert werden. Somit kann das Volumen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle reduziert werden, um einen Beitrag zur Miniaturisierung der Zelle zu leisten, und die damit zusammenhängenden Materialkosten können ebenfalls reduziert werden.

Verglichen mit dem selbständig stehenden Filmsystem, bei dem der Festelektrolytfilm die Stützschicht ist, kann eine ähnliche Stützfestigkeit erzielt werden, die Dicke des Festelektrolytfilms kann reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle kann gesteuert werden.

Bei der vorliegenden Erfindung stellt keine der Elektroden des dreischichtigen Films die Stützschicht dar, sondern es wird eine unabhängige Stützschicht verwendet, und die elektrischen Eigenschaften der Luftelektrode oder der Brennstoffelektrode werden aufgrund dieser Struktur nicht beeinträchtigt. Somit kann der Wärmeausdehnungskoeffizient problemlos reguliert werden, wenn das Verbindungselement gegenüber der Luftelektrode oder der Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films angeordnet wird.

Außerdem kann die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode elektrisch mit der Sammelschicht verbunden werden, indem das Elektrodenmaterial der Luftelektrode, der Brennstoffelektrode oder der Sammelschicht in die Löcher gefüllt wird, die in der Stützschicht durch ein relativ einfaches Herstellungsverfahren ausgebildet worden sind.

Es sind zwar bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung offenbart worden, aber verschiedene Arten der Durchführung der hier offenbarten Grundsätze werden als im Rahmen der nachfolgenden Ansprüche liegend betrachtet. Deshalb ist es selbstverständlich, daß der Rahmen der Erfindung nicht eingeschränkt werden soll, mit Ausnahme dessen, was in den Ansprüchen festgelegt ist.

# DE 198 42 265 A 1

## Patentansprüche

1. Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit  
einem dreischichtigen Film, bei dem ein Luftelektrodenfilm auf einer Oberfläche eines Festelektrolytfilms angeordnet ist und ein Brennstoffelektrodenfilm auf der anderen Fläche des Festelektrolytfilms angeordnet ist,  
einer Stützschicht, die erste und zwei Oberflächen und mindestens eine Bohrung aufweist, die in der Dickenrichtung  
der Hauptfläche der Stützschicht ausgebildet ist, wobei die erste Oberfläche mit einem Elektrodenfilm des drei-  
schichtigen Films verbunden ist, und  
einer Sammelschicht, die mit der zweiten Oberfläche der Stützschicht verbunden ist,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht durch die Bohrung elektrisch mit der Elektrode verbunden ist, 10  
die mit der ersten Fläche verbunden ist.
2. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützschicht eine Vielzahl von  
Bohrungen enthält, und daß die Sammelschicht elektrisch durch eine Vielzahl der Bohrungen mit der Elektrode ver-  
bunden ist, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist.
3. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Oberfläche mit dem 15  
Luftelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.
4. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht durch die  
Bohrung hindurch elektrisch mit der Elektrode, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist, mittels eines Abschnitts  
zumindest entweder der Sammelschicht oder der Elektrode verbunden ist, der sich in die Bohrung erstreckt.
5. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht mit der Elek-  
trode, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist, durch die Bohrung mittels eines elektrisch leitenden Materials,  
das in der Bohrung angeordnet ist, elektrisch verbunden ist.
6. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fläche mit dem Brenn-  
stoffelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.
7. Festelektrolyt-Brennstoffzellenstapel, der eine Vielzahl von Brennstoffzellen nach Anspruch 2 umfaßt, dadurch  
gekennzeichnet, daß mindestens zwei nebeneinanderliegende Brennstoffzellen ein Verbindungselement umschließen.  
25
8. Festelektrolyt-Brennstoffzellenstapel, der eine Vielzahl von Brennstoffzellen nach Anspruch 1 umfaßt, dadurch  
gekennzeichnet, daß mindestens zwei nebeneinanderliegende Brennstoffzellen ein Verbindungselement umschließen.  
30
9. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren,  
gekennzeichnet durch:  
das Vorsehen eines dreischichtigen Films, bei dem sich ein Luftelektrodenfilm auf einer Oberfläche eines Festelek-  
trolytfilms befindet, und sich eine Brennstoffelektrode auf der anderen Oberfläche des Festelektrolytfilms befindet,  
das Vorsehen einer Stützschicht, die erste und zweite Oberflächen und mindestens eine Bohrung in der Dickenrich-  
tung der Hauptfläche davon aufweist, das Anordnen der ersten Oberfläche der Stützschicht auf einer Elektroden-  
filmoberfläche des dreischichtigen Films,  
das Anordnen einer Sammelschicht auf der zweiten Oberfläche der Stützschicht, um dadurch einen vielschichtigen  
Körper zu bilden, und  
das Laminieren des Körpers unter Druck, um eine elektrische Verbindung zwischen der Elektrode und der Sammel-  
schicht durch die Bohrungen zu errichten.  
40
10. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Stützschicht eine Vielzahl von Bohrungen enthält und eine elektrische Verbindung durch eine Vielzahl dieser Boh-  
rungen hergestellt wird.
11. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die er-  
ste Oberfläche mit dem Luftelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.  
45
12. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die  
elektrische Verbindung durch die Bohrung errichtet wird, indem bewirkt wird, daß sich mindestens ein Abschnitt  
zumindest entweder der Sammelschicht oder der Elektrode in die Bohrung erstreckt.
13. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die  
elektrische Verbindung durch die Bohrung dadurch errichtet wird, daß ein elektrisch leitendes Material vorgesehen  
wird, das sich in der Bohrung befindet.  
50
14. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die er-  
ste Oberfläche mit dem Brennstoffelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.
15. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der ge-  
schichtete Film gebacken wird, bevor die Sammelschicht auf der zweiten Oberfläche angeordnet wird.  
55
16. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
elektrisch leitende Paste vor dem Backen in die Bohrungen eingeführt wird.

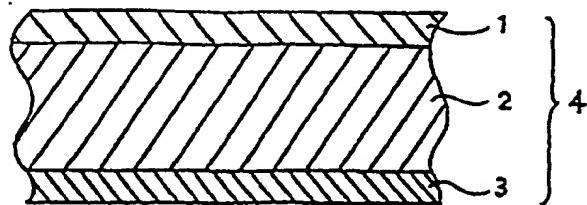
Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

60

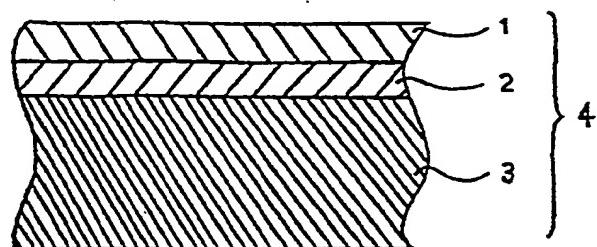
65

**- Leerseite -**

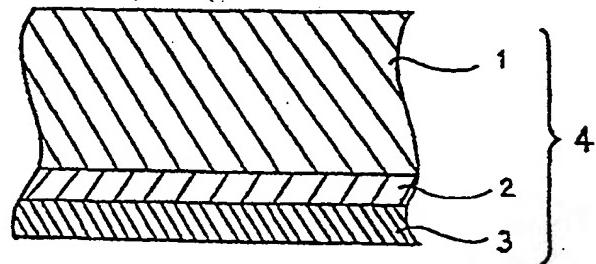
**FIG. 1 STAND DER TECHNIK**



**FIG. 2A STAND DER TECHNIK**



**FIG. 2B STAND DER TECHNIK**



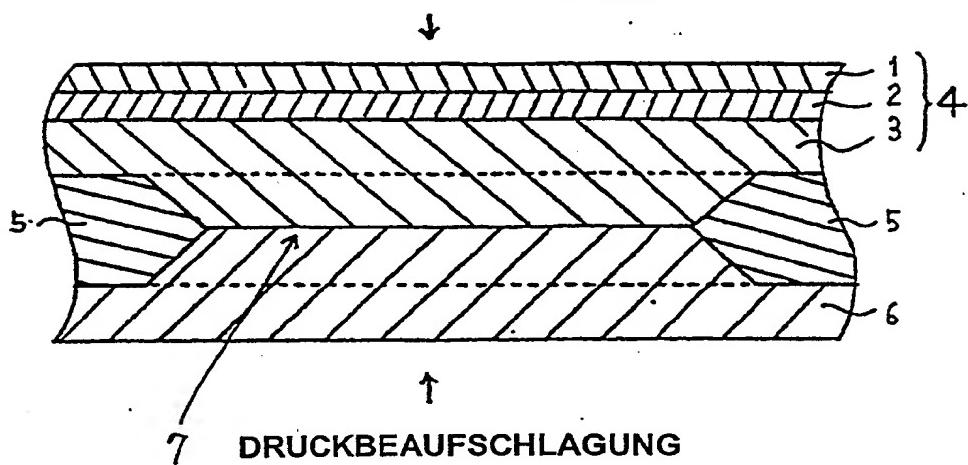
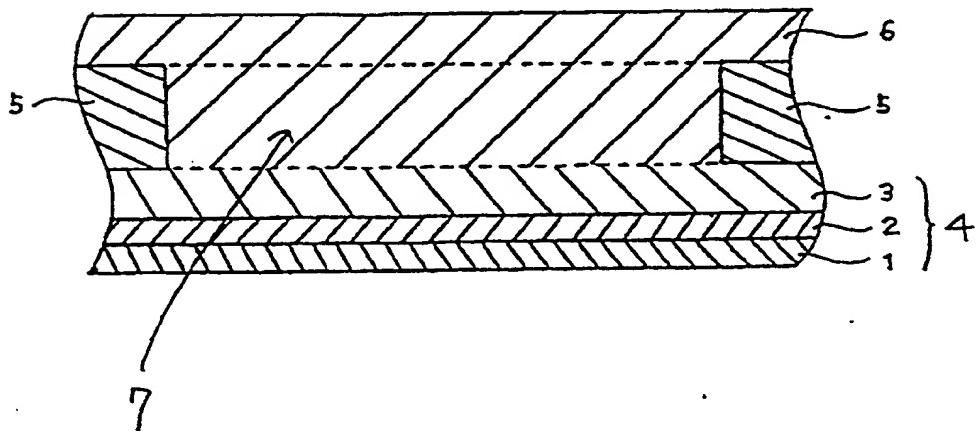
**FIG. 3****DRUCKBEAUFSLAGUNG****FIG. 4**

FIG. 5

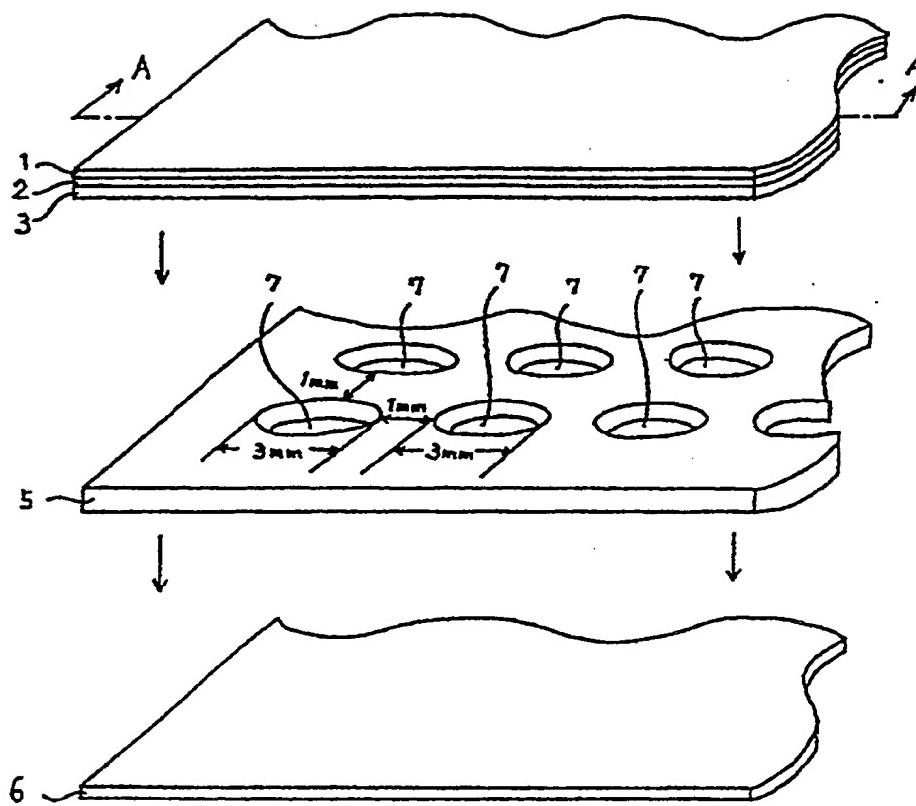


FIG. 6

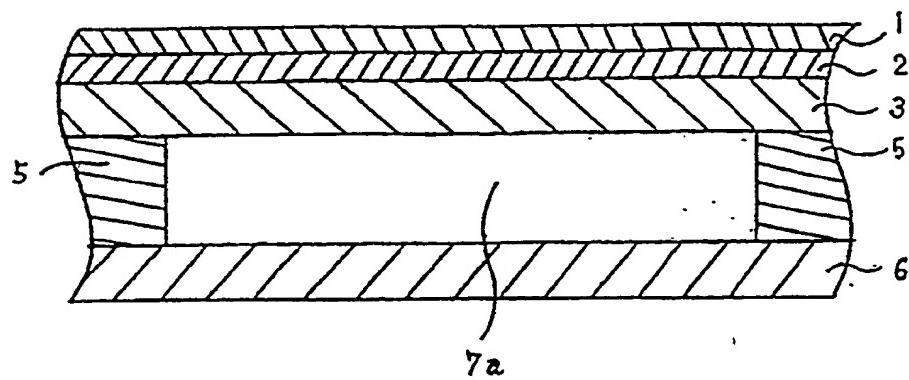


FIG. 7

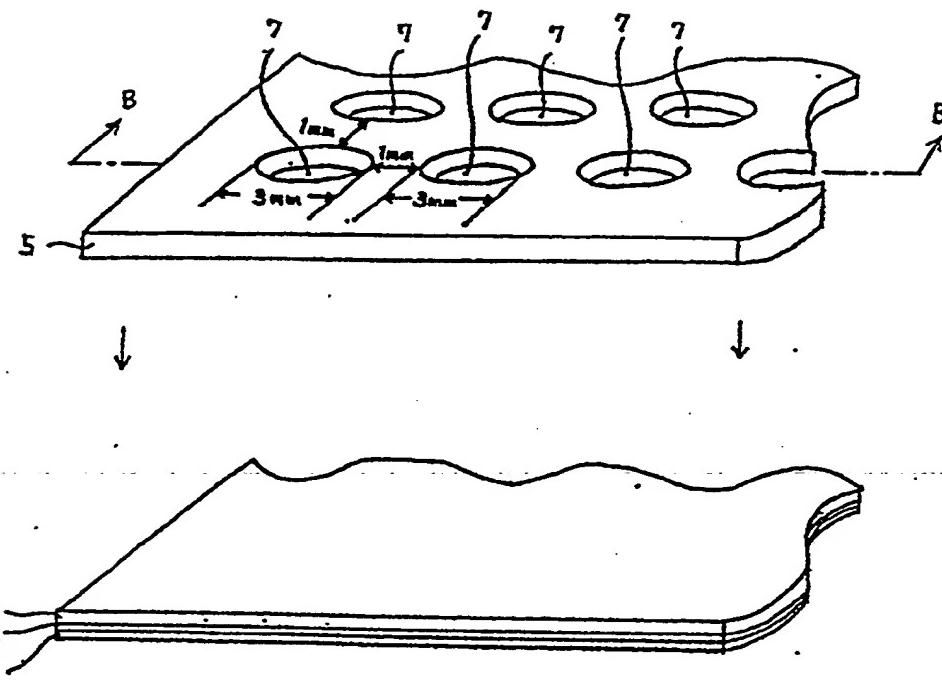


FIG. 8

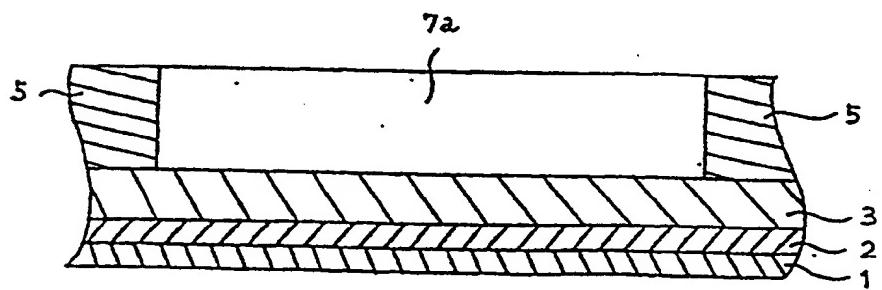


FIG. 9

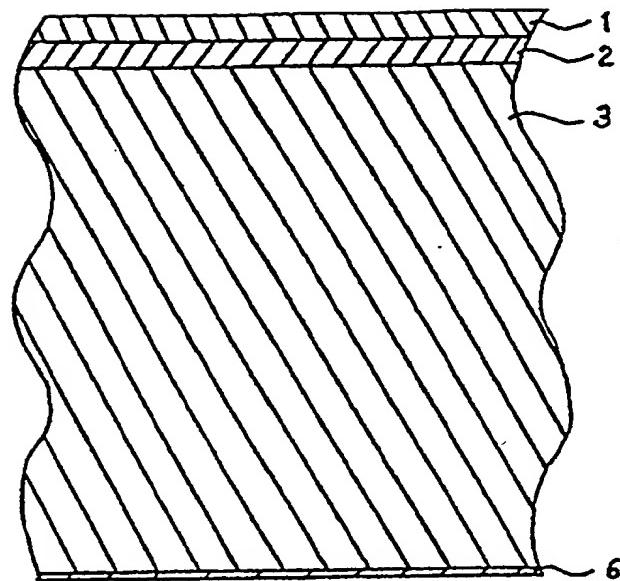


FIG. 10

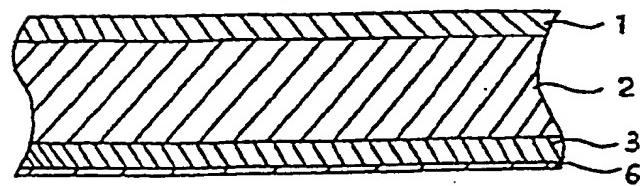


FIG. 11

